

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-327165

(43)Date of publication of application : 15.11.2002

(51)Int.Cl. C09J201/00
B32B 27/00
B32B 27/20
B32B 27/38
C09J 7/00
C09J 11/00
C09J163/00
C09J171/10

(21)Application number : 2001-123318 (71)Applicant : THREE M INNOVATIVE
PROPERTIES CO

(22)Date of filing : 20.04.2001 (72)Inventor : KAWATE KOICHIRO
ISHII SHIGEYOSHI
HARA TOMIHIRO
YOSHIDA YUKO

(54) THERMOSETTING ADHESIVE FILM AND ADHESIVE STRUCTURE GIVEN BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermosetting adhesive film capable of preventing such decrease in adhesiveness as caused by adding a filler in a large amount, and having desired coefficients of thermal expansion and elasticity.

SOLUTION: This thermosetting adhesive film has a uniform adhesive matrix containing a thermosetting resin, its curing agent, and a thermoplastic resin, and further has the filler dispersed in the adhesive matrix, wherein the filler contains an inorganic material and a domain for occluding the inorganic material, and the domain comprises an elastic polymer which is elongated and oriented in one of directions approximately parallel to the surface of the adhesive film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2 0 0 2 - 3 2 7 1 6 5

(P 2 0 0 2 - 3 2 7 1 6 5 A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 J 201/00		C 0 9 J 201/00	4F100
B 3 2 B 27/00		B 3 2 B 27/00	A 4J004
			D 4J040
	27/20	27/20	Z
	27/38	27/38	
審査請求 未請求 請求項の数 9	OL	(全 9 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-123318 (P2001-123318)	(71) 出願人	599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000, セント ポール, スリーエム センター
(22) 出願日	平成13年4月20日 (2001. 4. 20)	(72) 発明者	川手 恒一郎 神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友ス リーエム株式会社内
		(72) 発明者	石井 栄美 神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友ス リーエム株式会社内
		(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬 (外4名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性の接着剤フィルム及びそれを用いた接着構造

(57) 【要約】

【課題】 多量の充填材を添加した場合に生じるような接着力の低下をもたらさず、所望の熱膨張率及び弾性率を備える熱硬化性の接着剤フィルムを提供する。

【解決手段】 熱硬化性樹脂及びその硬化剤と熱可塑性樹脂を含有する均一な接着性マトリックス、及び、前記接着性マトリックスに分散した充填材、を備える熱硬化性の接着剤フィルムであって、前記充填材が、無機物と、前記無機物を取り込むドメインとを含み、且つ、前記ドメインが、前記接着剤フィルムの厚さ方向に対して略垂直な一方向に伸長して配向している弾性ポリマーからなることを特徴とする接着剤フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱硬化性樹脂及びその硬化剤と熱可塑性樹脂を含有する均一な接着性マトリックス、及び、前記接着性マトリックスに分散した充填材、を備える熱硬化性の接着剤フィルムであって、

前記充填材が、無機物と、前記無機物を取り込むドメインと、を含み、且つ、前記ドメインが、前記接着剤フィルムの厚さ方向に対して略垂直な一方に伸長して配向している弾性ポリマーからなる、ことを特徴とする接着剤フィルム。

【請求項 2】 互いに相溶可能な熱硬化性樹脂及びその硬化剤と熱可塑性樹脂とを含有する均一な接着性マトリックス形成性成分、及び前記接着性マトリックス形成性成分に分散した充填材を備えるコーティング組成物を一方向にせん断力をもって塗布することにより形成される、請求項 1 記載の接着剤フィルム。

【請求項 3】 前記熱硬化性樹脂はエポキシ樹脂であり、かつ、前記熱可塑性樹脂はフェノキシ樹脂である、ことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の接着剤フィルム。

【請求項 4】 前記熱硬化性樹脂と、前記熱可塑性樹脂との配合比は、質量基準で、70/30～5/95である、ことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の接着剤フィルム。

【請求項 5】 前記無機物が、前記接着性マトリックスの 100 質量部に対して、5～100 質量部の量で含まれている、ことを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の接着剤フィルム。

【請求項 6】 前記接着剤フィルムは、硬化後に、150℃において、前記ドメインの配向方向の弾性率が1～1000MPaであり、且つ、該配向方向に対して直角方向の弾性率が0.1～10MPaである、ことを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の接着剤フィルム。

【請求項 7】 前記接着剤フィルムは、硬化後に、-50～150℃において、前記ドメインの配向方向の線熱膨張率が1～200×10⁻⁶/℃であり、且つ、当該配向方向に対して直角方向の線熱膨張率が10～500×10⁻⁶/℃である、ことを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の接着剤フィルム。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の接着剤フィルムを複数の層として積層した熱硬化性の接着剤フィルムであって、隣接する層において、前記ドメインの配向方向が互いに直交して配置されており、かつ、積層された接着剤フィルムの各々は1～1,000Pa・s (1.000～1,000,000cps) の粘度を有するコーティング組成物を100～1,000,000sec⁻¹のせん断速度をもって塗布することにより形成されたものである、ことを特徴とする接

着剤フィルム。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の接着剤フィルムの硬化物と、前記接着剤フィルムの硬化物の一面に取り付けられた第 1 の被着体と、前記接着剤フィルムの硬化物の他面に取り付けられた第 2 の被着体と、を備える接着構造。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば多層プリント配線板の層間絶縁材料等として有用な熱硬化性の接着剤フィルム及びそれを用いた接着構造に関する。

【0002】

【従来の技術】 プリント配線板は、絶縁性の基板上に、銅箔や銅メッキ等で電気回路（以下、「導体層」又は「配線層」とも言う。）を形成したものであり、配線板上には半導体チップ等のような電子部品を装着でき、その集積化を図ることができるようになっている。また、このプリント配線板がビルドアップ基板と呼ばれる多層プリント配線板となった場合は、電子部品をより高度に集積した小型又は薄型のポータブル電子機器への使用が特に期待される。

【0003】 多層配線板は 2 層以上からなる金属の導体層を有し、また、それらの間には絶縁層が配置されている。一般に、この絶縁層は有機材料からなる。典型的な有機材料はエポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂を含んで、通常は上述した半導体や金属のような無機材料より高い熱膨張率を有する。その結果、導体層と絶縁層の間には温度変化により熱応力が発生することがある。特に、その応力が大きくなると、導体層及び絶縁層の変形（湾曲、反り）が生じ、ビア接続のような配線層間の電氣的接続の不良、電気回路の断線又は層間剥離の原因となることがある。

【0004】 熱硬化性樹脂に無機粒子のような充填材を添加した有機材料ならば、この材料の熱膨張率が無機材料の熱膨張率に近づき、熱膨張率を低くすることができるかもしれない。また、弾性率も高くなって、上述の変形も有効に抑えることができる。しかしながら、そのような熱膨張率及び弾性率を有機材料が備えるには、例えばエポキシ樹脂固形分に対して 25 体積%以上の比較的多量の充填材を添加することを必要とされる場合がある（例えば、H. M. McIlroy: "Linear Thermal Expansion of Filled Epoxy Resin", 30th Anniversary Technical Conference, Section 4-A, 1975）。多量の充填材を添加すると、絶縁層は、熱硬化性樹脂の相対的な量の低下により、所望の接着力を得ることができないことがある。また、靱性も低下する傾向にある。なぜならば、多くの充填材が相互に接触してネットワークを形成し易くなるからである（原口和敏、機能材料、1999, Vol. 19, No. 10, p. 42）。また、その未硬化グリーンシートも取

り扱い難い。

【0005】有機材料が上記のように比較的多量の充填材を添加された場合は、例えば特開平10-158366号公報に開示されているようにアンダーフィル材料として、基板と半導体チップの間のはんだ接合部を補強するには有用であるかもしれないけれども、充填材の添加量が25体積%以上のものはプリント配線板の絶縁層（例えば、層間絶縁材料）としてほとんど使用されたことがない。現在のところ、絶縁層は、例えばガラス布等の補強材に熱硬化性樹脂を含浸させたプリプレグからなっている。しかしながら、ガラス布等の補強材は薄くしにくいので、かかる絶縁層は薄くし難い。また、絶縁層はレーザによる微細加工も困難である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、多量の充填材を添加した場合に生じるような接着力の低下をもたらさず、所望の熱膨張率及び弾性率を備える熱硬化性の接着剤フィルム及びそれを用いた接着構造を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、その1態様として、熱硬化性樹脂及びその硬化剤と熱可塑性樹脂を含有する均一な接着性マトリックス、及び、前記接着性マトリックスに分散した充填材、を備える熱硬化性の接着剤フィルムであって、前記充填材が、無機物と、前記無機物を取り込むドメインと、を含み、且つ、前記ドメインが、前記接着フィルムの厚さ方向に対して略垂直な一方に伸長して配向している弾性ポリマーからなる、ことを特徴とする接着剤フィルムが提供される。

【0008】このような接着剤フィルムは、比較的少量の充填材の添加量であっても、弾性率が高く、熱膨張率が低い硬化物が得られる。また、充填材の量を低く抑えることができるので、未硬化の接着剤フィルムの強度が高く、加工性に優れ、硬化物は強靱で高い接着力を示す。このような接着剤フィルムは、1つの態様において、互いに相溶可能な熱硬化性樹脂及びその硬化剤と熱可塑性樹脂とを含有する均一な接着性マトリックス形成性成分、及び前記接着性マトリックス形成性成分に分散した充填材を備えるコーティング組成物を一方向にせん断力をもって塗布することにより形成される。

【0009】なお、本明細書中において、用語「互いに相溶可能」とは、接着剤フィルムを形成するためにコーティング組成物を塗布するときに、均質なフィルムを形成することができないほど相分離を起こすことがない程度に互いに相溶性であること意味する。

【0010】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明を好適な実施形態にしたがって説明する。ただし、本発明はこれに限定されないことは当業者ならば容易に想到される。本発明の

接着剤フィルムは、多量の充填材を添加した場合に生じるような接着力の低下をもたらすことなく、所望の熱膨張率及び弾性率を備える熱硬化性の接着剤フィルムに関する。このような接着剤フィルムは、多層プリント配線板の絶縁層、特に、層間絶縁材料として有用である。

【0011】本発明の接着剤フィルムは、以下詳細に述べるように、接着性マトリックス及びそれに分散した充填材を通常備えている。接着性マトリックスは熱可塑性樹脂を含み、それ自体でフィルム等の一定の形状になっている。典型的な熱可塑性樹脂は、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリカプロラクトン、フェノキシ樹脂、各種ポリエステルである。特に、フェノキシ樹脂の場合は、エポキシ樹脂と相溶性が優れている点で好ましい。フェノキシ樹脂がラジカル反応性のエチレン結合を分子内に少なくとも1つ有している場合、このようなエチレン結合がフェノキシ樹脂に対して架橋点を提供し、重合開始剤の存在下において、フェノキシ樹脂間に橋掛け（架橋）構造を設けることができる。このような橋掛け（架橋）構造は接着剤フィルムの弾性率を高めることに寄与する。熱可塑性樹脂は、1000～1,000,000の数平均分子量を有している。熱可塑性樹脂が約1,000を下回る数平均分子量を有している場合、グリーンフィルム（未硬化接着剤フィルム）の凝集力が低下する傾向がある。他方、熱可塑性樹脂が約1,000,000を上回る数平均分子量を有している場合、コーティング組成物の粘度が高くなりすぎてコーティングが難しくなる傾向がある。特に、好適な数平均分子量は5,000～500,000である。

【0012】本発明によれば、接着性マトリックスは熱硬化性であり、硬化後は接着剤フィルムに高い接着力、耐水性、耐溶剤性及び耐候性を付与することができる。通常、このような熱硬化性の接着性マトリックスには熱硬化性樹脂及びその硬化剤がさらに含有されている。典型的な熱硬化性樹脂は各種エポキシ樹脂である。特に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の場合は、フェノキシ樹脂と相溶性が良い点で好ましい。また、熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂の場合、100～5,000のエポキシ当量を有している。約100を下回るエポキシ当量を有するエポキシ樹脂は入手困難であり、他方、エポキシ樹脂が約5,000を上回るエポキシ当量を有している場合、架橋密度が低下して、耐熱性に劣る傾向があるからである。特に、好適なエポキシ当量は170～500である。

【0013】硬化剤は、上記の熱硬化樹脂を硬化できる限り特に限定しないが、好適にはアミン（ジシアンジアミド）、カルボン酸、酸無水物、チオール化合物、イミダゾール化合物を含んでいる。また、硬化剤は乾燥され

た時点では相溶していない方がよい。硬化剤が相溶していない場合には、室温での保存時に硬化反応が進みにくいからである。

【0014】上述の熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂とは、コーティング組成物中において、それらが互いに相溶可能である限り、比率を制限することなく配合してもよい。ただし、未硬化接着剤フィルム（グリーンフィルム）の取り扱いと耐熱性の観点からは、好適な配合比は、樹脂の質量基準で、熱硬化性樹脂／熱可塑性樹脂＝70／30～5／95であり、より好適な配合比は60／40～10／90である。また、コーティング組成物は、通常、溶媒を含む。溶媒は、乾燥性の観点から比較的低沸点の溶媒、例えば、アセトン、酢酸エチル、メチルエチルケトン（MEK）、メタノール（MeOH）を含んでいることが望ましく、特に、MEKとMeOHとの混合物がより望ましい。

【0015】また、本発明の接着剤フィルムには、充填材が接着性マトリックスにはば均一に分散して含まれている。充填材は一般に接着性マトリックスと分離している。好ましい充填材は、無機物とその無機物を取り込むドメインを含んでいる。無機物は接着剤フィルムに高い弾性率と低い熱膨張率を付与するために使用されるものであり、その一次粒子の形状は特に重要でない。一般に、かかる無機物は、例えばシリカ（SiO₂）、五酸化アンチモン、アルミナ、タルク、酸化チタン、窒化珪素、金属（銅、銀、アルミ、金等）、炭素粉である。特に、無機物がシリカの有機ゾルからなれば、分散を効果的にすることができるようになる。なぜなら、このような無機物は、選択的にゴム粒子の中に入るといった性質を備えているからである。また、無機物は0.00001～10μmの平均直径を有していることが好ましい。無機物が約0.00001μmを下回る場合は、弾性率への寄与が小さくなる傾向がある。また、無機物が約10μmを上回る場合は、コーティング組成物の塗布が困難となる傾向があるからである。

【0016】上記の無機物はドメインの内部或いは表面上に取り込まれ、收容されている。このドメインは、接着剤フィルムの厚さ方向に対して略垂直な一方に伸長して配向している。その結果、接着剤フィルムは無機物を低減しても、その方向に沿って高い弾性率と低い熱膨張率を効果的に付与されるようになる。特に、このドメインが細長い繊維状になっていれば、より少ない無機物で接着剤フィルムに上記の弾性率と熱膨張率を効果的に与えることができるようになる。また、上記のような無機物の低減により、接着剤フィルムが硬化したときは、強靱で高い接着力を示す硬化物を得ることができる。また、未硬化の接着剤フィルムも強度を備え、そのグリーンシートも取り扱い易くなる。

【0017】好ましいドメインは、例えば熱可塑性樹脂又はゴム状ポリマーのような弾性体（弾性ポリマー）か

らなって容易に変形可能となっている。後述する接着剤フィルムの製造の際、ドメインは特定の方向に容易に配向可能となって繊維状になり易いからである。この熱可塑性樹脂にはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、あるいは、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリルの単独重合体もしくはこれらの2種以上の共重合体が含まれ、ゴム状ポリマーにはポリブタジエン、ポリイソブレン、アクリルゴム、ブタジエン-アクリロニトリルゴム及びカルボキシル末端ブタジエン-アクリロニトリルゴムが含まれる。

【0018】通常、このように配向したドメインは、0.1～1000μmの長さで0.1～10μmの幅をもっている。また、ドメインは、耐熱性を考慮して、接着性マトリックスに対して2～100質量%の量で含有されていることが望ましい。さらに、1つのドメインに対しては、無機物が2～90質量%の量で含有されていることが好ましい。

【0019】上述の接着剤フィルムは、ドメインの配向方向を例えば交互に直交して重ね合わせって積層フィルムとなった場合、かかる積層フィルムは多層プリント配線板の絶縁層又は層間絶縁材料に特に有用である。この積層フィルムは高い弾性率と低い熱膨張率を有しながら、接着剤フィルムの上記異方性を打ち消すことができるからである。かくして、導体層（第1被着体、第2被着体）と絶縁層の間には温度変化による熱応力が低減されて、導体層及び絶縁層の変形（湾曲、反り）、ビア接続のような配線層間の電氣的接続の不良、電気回路の断線又は層間剥離が防止されうる。

【0020】また、高いアスペクト比の多層プリント配線板（第1の被着体）や異方性の電気回路をもった半導体ICチップ（第2の被着体）等に対しては、本発明のフィルム接着剤はアンダーフィルの形でそれ自体単独でも使用可能である。例えば、多層プリント配線板が高いアスペクト比を有している場合、熱応力は長手方向に比較的大きい。したがって、フィルム接着剤は、多層プリント配線板の長手方向にドメインの配向方向を合わせて、そのような熱応力を打ち消すようにすればよい。

【0021】本発明のフィルム接着剤は、周知・慣用の方法により製造することができるが、好適にはつぎのように製造可能である。まず、上述の熱可塑性樹脂と、熱硬化性樹脂及びその硬化剤と、必要に応じて溶媒を含む混合溶液を調製する。つぎに、この混合溶液には、所定の温度、例えば室温（25℃）で所定時間攪拌した後に充填材を添加し、コーティング組成物を得る。このとき、コーティング組成物は、通常、粘度が1Pa・s（1000cps）～1000Pa・s（1,000,000cps）である。なぜならば、コーティング組成物の粘度が1Pa・sを下回ると、組成物の塗布時に充分なせん断力を与えることができず、結果としてドメインを配向させることができないおそれがある

からである。特に、粘度が2000cps以上である場合は、ドメインの効果的な配向を得ることができるので好ましい。他方、コーティング組成物の粘度が1000Pa・sを超えると、塗布性が悪く、フィルム化が困難になるおそれがある。

【0022】つぎに、上記のコーティング組成物を、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)からなる基材フィルム上に、一方向にせん断力をもって塗布する。本発明によれば、コーティング組成物には、通常、100(1/sec)以上のせん断速度(ずり変形速度又はずり速度)を与えるのがよい。充填材を取り込むドメインは剛直な無機繊維と異なり弾性限界を容易に超え、実質上、塗布厚によることなく、その組成物のせん断方向に沿って効果的に配向するようになるからである。特に、せん断速度を200(1/sec)とした場合は、配向率が高くなるので好ましい。他方、1,000,000(1/sec)を超えるせん断速度では、コーティング速度が速すぎて、その後のオープン中での乾燥が困難になるからである。

【0023】上記コーティング組成物にかかるせん断速度を付与できる限り、そのコーティング手段は特に限定されない。具体的に、コーティング手段はダイコーティング、ナイフコーティング、ロータリロッドダイ等でもよい。ただし、コーティング手段がダイコーティングの場合は、高いせん断力を提供することができるので好ましい。その後、コーティング組成物は、必要に応じて、基材フィルムと共に所定温度に加熱されて溶媒が除去されて、接着剤フィルムが得られる。また、この接着剤フィルムを、ヒートローラ等を用いて貼り合せて、上述した積層フィルムを作製してもよい。

【0024】本発明の接着剤フィルムは、適切な被着体と積層された接着構造として使用される。例えば、本発明の接着剤フィルムの硬化物と、接着剤フィルムの硬化物の一面に取り付けられた第1の被着体と、接着剤フィルムの硬化物の他面に取り付けられた第2の被着体と接着される。図1には、層間絶縁材料として本発明の接着剤フィルムを用いた接着構造の1態様の断面図が示されている。接着構造1は、接着剤フィルムの硬化物2と、この接着剤フィルムの硬化物の両面に付着された配線層3及び3'(それぞれ第1及び第2の被着体)とを含む。このような接着構造は、例えば、以下のとおりに製造できる。基材(図示せず)上に、熱ラミネート等の適切な手段により接着剤フィルムを付着させ、この接着剤フィルム上に銅箔等の導体からなる層を形成し、その後、接着剤フィルムを熱硬化させる。次いで、所望の配線パターンでエッチングすることにより配線層3(第1の被着体)を形成する。この上に同様の接着剤フィルムを付着させ、上記と同様の手順を繰り返すことにより、接着剤フィルムの硬化物2及び配線層3'(第2の被着体)を形成することができる。

【0025】さらに、上記のとおり、第1の被着体を多

層プリント配線板とし、第2の被着体を半導体ICチップとし、本発明のフィルム接着剤をアンダーフィルとして使用した接着構造も可能である。本発明によると、接着剤フィルムの硬化後に、150℃において、前記ドメインの配向方向の弾性率が1~1000MPaであり、且つ、該配向方向に対して直角方向の弾性率が0.1~10MPaであるフィルムを形成することができる。また、接着剤フィルムの硬化後に、-50~150℃において、前記ドメインの配向方向の線熱膨張率が1~200x10⁻⁶/℃であり、且つ、当該配向方向に対して直角方向の線熱膨張率が10~500x10⁻⁶/℃であるフィルムを形成することができる。このような特性を有するフィルムは、絶縁層として用いるときに、温度変化による導体層と絶縁層との間の熱応力があり大きくなり、したがって、導体層及び絶縁層の変形が生じず、配線層間の電気接続が安定であり、電気回路の断線及び層間剥離が生じないという良好な効果を奏することができる。

【0026】

【実施例】つぎに、本発明を実施例にしたがって説明する。ただし、本発明はこれに限定されない。まず、表1に示される組成、固形分及び粘度をもった2種の混合溶液を調製した。つぎに、この混合溶液は、室温(25℃)で約8時間攪拌した後に無機物を添加して、アクリル樹脂のゴム粒子から主になる相に吸収させ、コーティング組成物とした。

【0027】

【表1】

	混合溶液1	混合溶液2
YP50S	55	55
DER332	25	25
RD102	20	20
MEK-ST	50	50
DICY	2.9	2.9
TDI-Urea	0.5	0.5
MeOH	40	40
MEK	50	110
固形分%	48.6	39.0
粘度(cps)	4000	500

【0028】脚注

YP50S: フェノキシ樹脂(Phenox Resin)(数平均分子量11,800)、東都化成

DER332: エポキシ樹脂(Epoxy Resin)(エポキシ当量174)、ダウ・ケミカル日本株式会社

RD102: エポキシ樹脂中に分散したアクリルポリマー(Acrylic Polymer dispersed in Epoxy Resin)(アクリル含有量40wt%)、日本油脂 モディバー

MEK-ST: SiO₂ MEK-sol(SiO₂含有量30wt%)、日産化学化学工業(株)

DICY: ジシアンジアミド

TDI-Urea: トルエンビスジメチルウレア (Toluene Bisdimethyl Urea)、エイ・シー・アイ・ジャパン・リミテッド、オミキュアー24

MeOH: メチルアルコール(methyl alcohol)

MEK: メチルエチルケトン (methyl ethyl ketone)

上述の各コーティング組成物を、それから、50 μ mの厚さを有するPETの基材フィルム上にダイコーティングによって塗布した。すなわち、コーティング組成物は、フィルタ (ROKI Technology Co., Ltd. 社製、HC25XB) を *

*介し、ギヤポンプにより毎分180~200mlの速度でダイに供給して押出した後、それから、表2に示される条件で、上記基材フィルム上にコーティングをされた。その後、コーティング組成物を基材フィルムと共にオープンに入れた。つぎに、このオープン中において、コーティング組成物を100~130℃に加熱・乾燥して、MEKやMeOHの溶媒を除去して接着剤フィルムにした。

【0029】

【表2】

	混合溶液	コーティング速度 (m/min)	ずり速度 (1/sec)	フィルム厚さ (μ m)
実施例1	混合溶液1	5	810	25
実施例2	混合溶液1	2	160	50
実施例3	混合溶液2	5	650	25

【0030】つぎに、各例の接着剤フィルムを、下記の事項について評価した。

1. 動的ヤング率測定

接着剤フィルムをそれぞれ、150℃で2時間加熱して硬化物にした。その後、硬化物は、動的粘弾性装置 (レオメトリックス社、RSA) を用いて動的ヤング率を測定されて、30~260℃まで5℃/分の速度で昇温した際の $\omega=6.28$ rad/secにおける貯蔵ヤング率、すなわち、動的ヤング率(E')を求めた。表3には、150℃における動的ヤング率 E' を、コーティング方向 (せん断方向: MD方向) とそれに直角な方向 (TD方向) について示す。この表3によれば、配向方向であるMD方向には100MPa以上の高い弾性率が発現していることが分かる。したがって、本発明のフィルム接着剤は、即ち、通常は20MPa程度の弾性率しか与えないような無機物添加量において、50MPa以上の高い弾性率を発現できることが明らかとなった。

【0031】

【表3】

温度 (℃)	TD 方向弾性率 (MPa)	MD 方向弾性率 (MPa)
27	2000	2000
47	2000	2000
68	1800	1900
88	1700	1800
108	430	590
128	47	190
148	22	140
168	15	94
188	14	72

【0034】2. 線熱膨張率測定

実施例2の接着剤フィルムを、また、つぎのように線熱膨張率についても測定した。まず、接着剤フィルムを、150℃で2時間加熱して硬化物にした。それから、装置 (理学電気株式会社、Thermoplus) を用いて、硬化物の20℃及び140℃における線熱膨張率を測定した。表

	TD 方向弾性率 (MPa)	MD 方向弾性率 (MPa)
実施例1	17	120
実施例2	22	140
実施例1 (TD+MD) ¹⁾	60	60
実施例3	18	22

【0032】脚注¹⁾実施例1の接着剤フィルムを2枚、コーティング方向 (すなわちせん断方向) が直交するように120℃のヒートローラーでラミネートしたもの。また、表4には、実施例2の接着剤フィルムについて、動的ヤング率 E' の温度依存性を示す。この表4によれば、この材料が高温で顕著な異方性を示すことが分かる。一般に、プリント基板等の積層体は半田付けの工程等で高温になった際に異方的な応力を発生する。本発明のフィルム接着剤をその異方性を小さくする方向でラミネートしておくことで熱応力が低減できる。

【0033】

【表4】

5には、20℃及び140℃における線熱膨張率を、コーティング方向 (せん断方向: MD方向) とそれに直角な方向 (TD方向) について示す。この表5によれば、特に140℃においてはMD方向で低い線熱膨張率が測定されている。したがって、通常の接着剤フィルムでは400 $\times 10^{-6}$ m/℃以上となる無機物添加量であって

も、本発明のフィルム接着剤では $200 \times 10^{-6} \text{m}/^\circ\text{C}$ 以下の低い線熱膨張率を得ることができることが明らかとなった。

【0035】

【表5】

温度 (°C)	TD 方向線熱膨張率 ($\times 10^{-6} \text{m}/^\circ\text{C}$)	MD 方向線熱膨張率 ($\times 10^{-6} \text{m}/^\circ\text{C}$)
20	81	72
140	420	150

【0036】3. 接着力測定

実施例1及び実施例2の接着剤フィルムについて、以下のように接着力測定をした。まず、上記接着剤フィルムを、 $25 \mu\text{m}$ の厚さを有するポリイミドフィルム（デュボン、Kapton V）に熱ラミネート（ 120°C 、 2Kg 、速度 $2 \text{m}/\text{分}$ ）した。さらに、 $35 \mu\text{m}$ の厚さをもった圧延銅箔と接着剤フィルムとを貼り合わせて積層物にした。その後、この積層物を 120°C に加熱しながら、 $20 \text{kg}/\text{cm}^2$ の圧

試料	TD 方向の接着力 (N/cm)	MD 方向の接着力 (N/cm)
実施例1	9.4	9.0
実施例2	10.3	9.8

【0039】4. 未硬化樹脂の引張り強度測定

実施例2の接着剤フィルムについて、未硬化の状態で行張試験を行って、その破断強度と伸び率を求めた。この引張試験は、東洋ボールドウィン株式会社製の引張試験機（テンシロン）を用いて行った。また、引張速度は毎分 50mm とした。表7には、 25°C における上記接着剤フィルムの破断強度と伸び率を、コーティング方向（せん断方向：MD方向）とそれに直角な方向（TD方向）について示す。この表7によれば、未硬化フィルムにおいても高い破断強度を有する。特にMD方向では破断強度が高いことが分かる。したがって、本発明のフィルム接着剤は、未硬化フィルムであっても強度のあるフィルムであり、取り扱い性がよいことが明らかとなった。

【0040】

【表7】

	TD 方向	MD 方向
破断強度 (N/cm ²)	1900	3100
伸び率 (%)	2	4

【0041】5. モルフォロジー観察

実施例1の接着剤フィルムを、さらに、 150°C で2時間加熱して硬化物にした後、マイクロトームにより切り出して、当該断面のモルフォロジーを観察した。図2には、

力を60秒間加えて圧着した。それから、積層物を 150°C で2時間加熱することにより、接着剤フィルムを熱硬化し、試料にした。つぎに、この試料を用い、圧延銅箔とポリイミドフィルムに対する接着剤フィルムの 180° 剥離強度を測定し、熱硬化後の接着力を求めた。その際、剥離方向は、フィルム接着剤のコーティング方向（せん断方向：MD方向）及びそれに直角な方向（TD方向）とした。

【0037】表6には、 20°C 及び 140°C における線熱膨張率を、コーティング方向（せん断方向：MD方向）とそれに直角な方向（TD方向）について示す。この表6によれば、MD方向及びTD方向で接着力に顕著な差はないことが分かる。したがって、本発明のフィルム接着剤は、弾性率等には異方性があるが、接着力は等方的であることが明らかとなった。

【0038】

【表6】

透過型電子顕微鏡 (TEM) による硬化物の断面写真を示す（図中にスケールを表示）。この図によれば、せん断方向に配向している無機物を含むアクリル相が確認できる。また、このアクリル相は棒状で、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の長さで約 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の幅を有していることが分かった。

【0042】

【発明の効果】本発明の接着剤フィルムは、比較的少量の充填材の添加量であっても、弾性率が高く、熱膨張率が低い硬化物が得られる。また、充填材の量を低く抑えることができるので、未硬化の接着剤フィルムの強度が高く、加工性に優れ、硬化物は強靱で高い接着力を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の接着剤フィルムを層間絶縁材料として用いた接着構造の1態様の断面図を示す。

【図2】本発明の接着剤フィルムの硬化物の断面の組織形態を表している図面に代わる透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を示す。

【符号の説明】

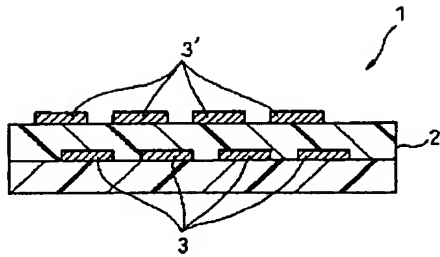
1…接着構造

2…接着剤フィルムの硬化物

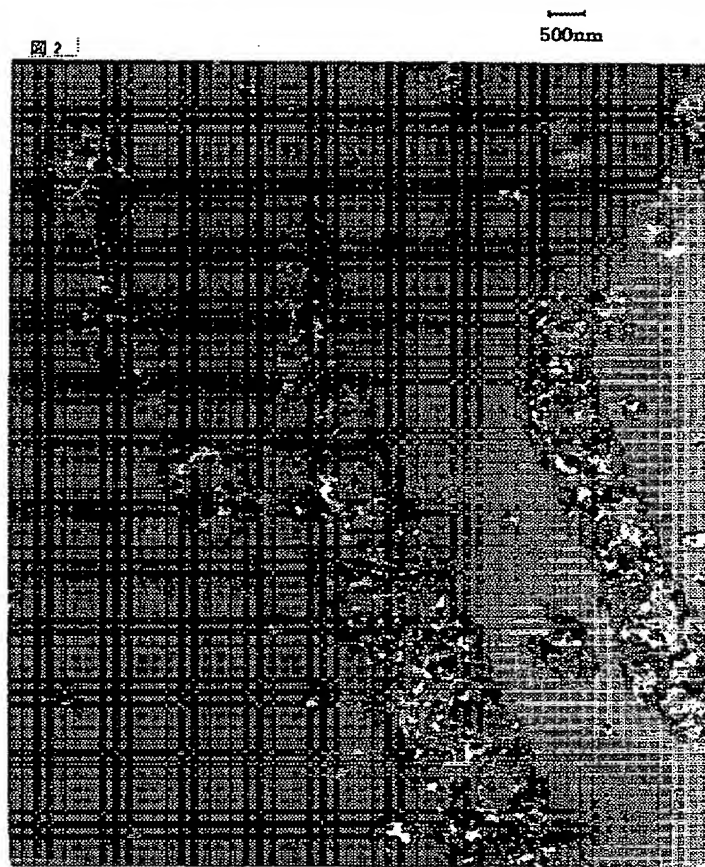
3, 3'…配線層

【図 1】

図 1



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 09 J 7/00
11/00
163/00
171/10

識別記号

F I

C 09 J 7/00
11/00
163/00
171/10

ターマコード* (参考)

(72) 発明者 原 富裕

神奈川県相模原市南橋本 3-8-8 住友
スリーエム株式会社内

(72) 発明者 吉田 祐幸

神奈川県相模原市南橋本 3-8-8 住友
スリーエム株式会社内

BEST AVAILABLE COPY

F ターム(参考) 4F100 AB17 AB33 AK01B AK24
AK49 AK53B AK80B AL09
AN00 AR00A AR00C BA03
BA07 BA10A BA10C CA02B
CA23B DE01 EH46 EJ08
EJ17 EJ42 GB43 JA02B
JA06B JB13B JB16B JK07B
JL04 JL11 JL11B YY00B
4J004 AA02 AA05 AA08 AA09 AA10
AA11 AA13 AA15 AA17 AA18
AB05 CA06 CC02 CE01 FA05
GA01
4J040 CA052 CA072 CA102 DB031
DD022 DE021 DE022 DF041
DF042 DF051 DF052 DF082
DF102 EC061 ED011 ED041
EE061 EE062 EH031 EJ031
EK032 EL021 GA07 HA026
HA066 HA136 HA296 HA306
HA356 HB22 HB47 HC01
HC17 HC24 HD04 JA09 JB02
KA07 KA42 LA06 LA08 NA20